

9/2/3
DIALOG(R)Fil 352:D rw nt WPI
(c) 2003 Thoms n D rwent. All rts. res rv.

11665872

WPI Acc No: 1998-082781/199808

XRAM Acc No: C98-027987

XRPX Acc No: N98-066269

Flame-retardant composition for insulated wire - comprises polyethylene resin, condensed polyphosphoric acid salt(s) as flame-retardant, and nitrogen-containing compound

Patent Assignee: SUMITOMO DENSO KK (SUME); SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Basic Patent:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9316250	A	19971209	JP 96156054	A	19960527	199808 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96156054 A 19960527

Abstract (Basic): JP 9316250 A

Flame-retardant composition (I) comprises: (A) 100 pts. wt. polyethylene resin with density 0.94 or more and Mw/Mn 5 or more, (B) 20-100 pts. wt. condensed polyphosphoric acid salt(s) as flame-retardant, and (C) nitrogen-containing compound, where ratio N/P = 0.5-2

Also claimed is insulated wire using (I) as insulating material or outer covering material.

Preferably (B) contains ammonium polyphosphate as major component.

USE - (I) is useful as wire insulating cpd(s), for example, wire insulated by (I) is used in automobiles, public buildings etc suitably.

ADVANTAGE - (I) has excellent flame retardancy and abrasion quality and (I) can be coloured readily.

Dwg.0/0

Title Terms: FLAME; RETARD; COMPOSITION; INSULATE; WIRE; COMPRISE; POLYETHYLENE; RESIN; CONDENSATION; POLY; PHOSPHORIC; ACID; SALT; FLAME; RETARD; NITROGEN; CONTAIN; COMPOUND

Derwent Class: A85; E19; E35; X12

International Patent Class (Main): C08L-023/04

International Patent Class (Additional): C08K-003/32; C08K-005/16; H01B-007/34

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G02E4; A08-F01; A08-F03; A12-E02A; E07-D13B; E10-A13B2; E31-K06

Manual Codes (EPI/S-X): X12-D03C; X12-D03D; X12-E02B

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B115 B702 B713 B720 B815 B833 C108 C500 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 Q130 Q610 Q621 Q622 R043 9808-C7401-M

02 K0 L4 L432 M280 M320 M416 M620 M782 M903 M904 M910 Q130 Q610 Q621 Q622 R043 R00123-M

03 F012 F014 F016 F580 H1 H101 H123 L9 L910 L999 M280 M320 M413 M510 M521 M530 M540 M782 M903 M904 M910 Q130 Q610 Q621 Q622 R043 R00859-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316250

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/04	KEE		C 0 8 L 23/04	KEE
C 0 8 K 3/32			C 0 8 K 3/32	
5/16	KEU		5/16	KEU
H 0 1 B 7/34			H 0 1 B 7/34	B

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-156054

(22) 出願日 平成8年(1996)5月27日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(71) 出願人 000183406

住友電装株式会社
三重県四日市市西末広町1番14号

(72) 発明者 前田 和幸

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 水谷 有日子

三重県鈴鹿市三日市町字中の池1820番地
住友電装株式会社鈴鹿製作所内

(74) 代理人 弁理士 青木 秀實 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性組成物及び難燃性電線

(57) 【要約】

【課題】 難燃性及び耐摩耗性にすぐれ、かつ着色容易な難燃性組成物及び難燃性電線を提供する。

【解決手段】 密度が0.94以上で、数平均重合度に対する重量平均重合度の比が5以上であるポリエチレン100重量部に対し、難燃剤としてリン酸塩縮合物を20～100重量部と含窒素有機化合物を添加してなり、窒素とリンの含有率が0.5以上、2未満である難燃性組成物、及び該難燃性組成物を被覆材料に用いた難燃性電線。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度が0.94以上で、数平均重合度に対する重量平均重合度の比が5以上であるポリエチレン100重量部に対し、難燃剤としてリン酸塩縮合物を20～100重量部と含窒素有機化合物を添加してなり、窒素とリンの含有率の比率が0.5以上、2未満であることを特徴とする難燃性組成物。

【請求項2】 リン酸塩縮合物がポリリン酸アンモニウムを主成分とするものであることを特徴とする請求項1記載の難燃性組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に示す難燃性組成物を絶縁被覆、外部被覆に用いたことを特徴とする難燃性電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば自動車用電線の如き難燃性を必要とする電線の被覆材料として用いる難燃性組成物、及び該難燃性組成物を絶縁被覆、外部被覆に用いた耐摩耗性にすぐれた難燃性電線に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車や船舶等の輸送手段やエレベータ、ロボット等の産業機械に用いられる電線は、耐摩耗性にすぐれるとともに難燃性が要求される。従来このような電線の被覆材料としては、ポリ塩化ビニル樹脂に充填剤、可塑剤、安定剤を配合したポリ塩化ビニル樹脂組成物が主に用いられてきた。ところが、このような塩素等のハロゲン含有材料は燃焼によって有害性のハロゲン化水素ガスを発生し、又多量の煙を発生するため、火災発生時や廃棄処理に関して、人体や環境へ影響を及ぼし問題となってきている。さらに、環境問題の高まりの中で、これら電線の被覆材料について、材料回収、熱回収等による資源の再利用が望まれている。

【0003】しかしながら、特に自動車用電線は細線や長さの異なる電線が車体内に複雑に配線されているので、自動車の解体時に電線のみを分離し、有毒性ガスを発生させるポリ塩化ビニルを含む絶縁材料を回収して再利用することは非常に困難である。現実には、自動車の廃棄処理に際しては、これらの電線類は焼却又は埋立て等によって処理されることが多い。しかし、多量のポリ塩化ビニルが焼却されれば、塩化水素ガスによる大気問題が生じ、処理コストが高くなる。又埋立てによる処理にしても、土地不足が深刻化している今日コストが高く、今後も継続してできるものではない。又新規な埋立て用地を確保することは環境破壊につながり、より深刻化してくるだろう。

【0004】一方、公共建築物等に用いられるケーブルや電線については、従来、防災対策等の見地から、燃焼時にハロゲン化水素ガスが発生せず、かつ煙の発生量の少ない被覆材料を使用した難燃性電線が開発されてき

た。このような被覆材料としては、例えば特開昭51-46341号公報に示されるような、熱可塑性樹脂に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム又は水酸化マグネシウムと炭酸マグネシウムの複合体を配合し、さらに炭素微粉末を添加した組成物がある。又特開昭57-92037号公報にはポリオレフィン系樹脂に化合物の水和物と赤リン系難燃剤を添加した組成物が示されている。そして、これらの難燃性組成物は電線に難燃性を付与し、かつ燃焼時にハロゲン化水素ガスを発生しない絶縁材料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの難燃性組成物を導体上に被覆して自動車用電線とした場合、組立時の車体本体や部品との摩擦、使用時の車体本体や他の電線との摩擦によって、被覆が著しく摩耗するおそれがあり、上記難燃性組成物は自動車用電線に要求される耐摩耗性に劣っていた。

【0006】又上記特開昭51-46341号公報に示される組成物には炭素微粉末が添加されているので、被覆後の電線は黒色となり、他の色で着色することは非常に困難である。さらに、特開昭57-92037号公報に示される組成物には赤リン系難燃剤が添加されているので、濃色の着色は出来るが、淡色の着色は非常に困難である。しかし、自動車用、ロボット用、エレベータ用等の細径電線は識別のため多色化する必要がある、この点からも炭素微粉末、赤リン系難燃剤を含む上記組成物は不適当である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題点を解消し、難燃性及び耐摩耗性にすぐれ、かつ着色容易な難燃性組成物及び難燃性電線を提供するもので、その特徴は、密度が0.94以上で、数平均重合度に対する重量平均重合度の比が5以上であるポリエチレン100重量部に対し、難燃剤としてリン酸塩縮合物を20～100重量部と含窒素有機化合物を添加してなり、窒素とリンの含有率の比率が0.5以上、2未満である難燃性組成物、及び該難燃性組成物を被覆に用いた難燃性電線にある。

【0008】

【発明の実施の形態】組成物の耐摩耗性を高めるため、樹脂として耐摩耗性にすぐれるポリエチレンに着目した。しかしながら、ポリエチレンの密度が0.94未満では難燃剤等添加剤がない場合は十分な耐摩耗性が出るが、難燃剤等添加剤が入ると耐摩耗性を維持することが困難なため密度が0.94以上のポリエチレンを用いる。このポリエチレンは押出成形を行う際にメルトフラクチャーを発生し易く、数平均重合度と重量平均重合度の比が5未満では押出成形が出来ない。

【0009】又難燃性を高めるため白色系の難燃剤の組合せについて種々検討を行い、少量の添加で難燃効果の

高いリン酸塩縮合物と含窒素化合物の組合せを選択した。リン酸塩縮合物としては、ポリリン酸、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、ポリリン酸アンモニウム等が用いられ、水に可溶のものもあるため通常縮合度を高めて水に対する溶解度を下げているが、これらの中でもリン酸アンモニウムの縮合物が縮合度を高くすることが可能で、水に対して最も溶け難く有効である。

【0010】しかし、十分な難燃性を出すためにはリン酸塩縮合物のみでは不足で、含窒素有機化合物が必要である。含窒素有機化合物としてはメラミン系化合物、尿素系化合物等を別途添加してもよく、窒素源を添加したリン酸塩縮合物を用いてもよい。又文献では窒素とリンの含有率の比率(N/P)が2の時、最も難燃性効果が高くなるとの記述が見られるが、これは主にポリプロピレンに対しての記述であり、ポリエチレンに対しては効果が十分ではなかった。そこで、N/Pの組合せを種々検討した結果、N/Pが0.5以上、2未満で難燃性の向上がみられ、好ましくはN/Pが0.7以上、1.2以下で最も効果があることがわかった。この難燃剤の組合せではポリエチレン100重量部に対し20重量部以上の添加が必要であり、一方100重量部を超えて添加すると、難燃性は維持できるものの破断強度、耐摩耗性が著しく低下する。

【0011】

	実 施 例					比 較 例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
PE-A	100	100	100	100	100				100	100	100
PE-B								100			
PE-C						100					
PE-D							100				
※リン酸アンモニウム(E)	30		55		20	30	30	30	10	10	150
※リン酸アンモニウム(F)		30			20						
※リン酸ナトリウム			5	30				20			
メラミン				20					50		
耐摩耗性(回)	>1000	>1000	390	420	700	30	830	940	460	>1000	210
押出加工性(外観)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好	良好	良好
強度(MPa)	21.5	20.2	17.6	18.0	20.5	17.4	18.2	17.4	18.3	23.4	8.2
水平燃焼試験(燃焼時間)	10s	12s	8s	12s	3s	14s	12s	>15s	>15s	>15s	3s
N/P	0.57	1.71	0.52	1.47	1.14	0.57	0.57	0.34	11.95	0.57	0.57

PE-A: Mn=7000, Mw=140000, Mw/Mn=20, 密度=0.95
 PE-B: Mn=10000, Mw=140000, Mw/Mn=14, 密度=0.96
 PE-C: Mn=20000, Mw=60000, Mw/Mn=3, 密度=0.92
 PE-D: Mn=40000, Mw=110000, Mw/Mn=2.75, 密度=0.95
 ※リン酸アンモニウム(E): 窒素16.5%, リン29.0%
 ※リン酸アンモニウム(F): 窒素30%, リン17.5%

【0014】表1の結果から次のことがわかる。

実施例1と比較例1 : ポリエチレンの密度の違い。密度が低いと耐摩耗性が悪い。

実施例1と比較例2 : ポリエチレンの重量平均重合度と数平均重合度の比の違い。比が小さい方が押出外観が悪い。

実施例1～5と比較例3、4 : 窒素とリンの比率に最適値がある。0.5未満では効果がなく、2を超えても効果が小さい。

【実施例】表1に示す配合剤を10Lニーダーにて練り上げ温度180℃で混合し、その後ペレット加工を行った。作成したペレットを60φ押出機により0.5mm²の導体上に0.3mm肉厚で押出被覆を行った。供試サンプルは押出後の電線より採取した。尚押出温度はシリンダー設定200℃とし、加工線速は300m/minとした。摩耗試験難燃性試験は電線を導体が内部にある状態で測定した。引張強度は電線試料より管状のサンプルを作成して引張試験(引張速度500mm/min)で行った。

【0012】評価方法は次の通りである。結果を表1に示す。

耐摩耗性 : JASO D611の耐摩耗性試験のブレード往復試験に準じて行い、300回以上を合格と判定した。

押出加工性 : 60φ押出機で、線速300m/minで押出した場合の外観の手触りにより判定し、餃肌状のものを、不良とした。

引張試験 : JASO D611の絶縁体引張試験に準じて行った。

水平燃焼試験 : JASO D611の難燃試験に準じて行った。

【0013】

【表1】

実施例1～5と比較例5、6 : リン酸塩縮合物と含窒素有機物からなる添加量が少ないと難燃性が悪く、多いと強度が劣る。

【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の難燃性組成物は難燃性及び耐摩耗性にすぐれており、かつ着色性が容易である。従って、自動車用電線、エレベータ用電線、ロボット用電線等の被覆材料として用いるとき、きわめて効果的である。